Über eine neue Methode zur Schwefelung ungesättigter Verbindungen

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Kurt Kopetz

Würzburg 1954

Referent: Prof. Dr. S. Skraup

Tag der mündl. Prüfung:

23. Feb. 1954

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Konstitution der für die Kautschukindustrie wichtigen braunen Faktise wurde in neuerer Zeit von Skraup und Mitarbeitern[1]) einer Aufklärung zuzuführen gesucht. Dies geschah einerseits durch Umesterung des braunen Handelsfaktis und anschließender Oxydation und andererseits durch Modellversuche an ungesättigten aliphatischen Verbindungen. Dabei konnte bewiesen werden, daß bei der Schwefelung von Ölen der Angriff des Schwefels nicht die alkoholische Komponente betrifft, Glyzerin wurde nämlich bei der Umesterung unverändert wieder gewonnen, sondern die ungesättigten Säureanteile.

Sowohl bei den oben erwähnten Modellversuchen, als auch bei der industriellen Herstellung der Faktise wird mit elementarem Schwefel ohne Verdünnungsmittel gearbeitet. Angeregt durch diese Untersuchungen suchten wir nach einer neuen Schwefelungsart, die es ermöglichen sollte, ungesättigte aliphatische Säuren direkt - d.h. als solche zu schwefeln und damit einen Typus, der aus den Faktisen isolierten 2-basischen Säuren mit Schwefelbrücke gewissermaßen von unten her zu synthetisieren. Darüberhinaus erhofften wir eine Möglichkeit, die Dosierung der Schwefelung besser zu beherrschen als diese bei der Verwendung von elementarem Schwefel der Fall ist. Wir dachten dabei an wässerige Polysulfidlösung als Schwefelungsmittel und an die wasserlöslichen Alkalisalze der ungesättigten Säuren als geeignetes Substrat.

Der einzige Bereich, auf dem Schwefelungen mit dieser Methode in der Literatur angeführt sind, ist der zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen. Für diese wird aromatisches Material verwendet, ohne daß der Verlauf der Reaktion noch die eigentliche Konstruktion der Produkte genauer bekannt sind.

Als geeignetster Weg, die Polysulfidmenge sowohl am Anfang, als auch am Ende der Reaktion festzustellen, erwies sich der Folgende: Der Polysulfidschwefel wurde mit Kaliumcynanid in Rhodanid umgewandelt. Da aber dabei ein Überschuß an Kalium-

---

[1]) Traitteur, Diplomarbeit 1949
Rupprecht, Diplomarbeit 1952
Ebert, Diplomarbeit 1952

cynanid verwendet werden mußte, welcher beim Ansäuern als Blausäure störend gewirkt hätte, wurde dieser Überschuß mit der entsprechenden Menge Formaldehyd in das Glykolsäurenitril überführt.

Als erste zu schwefelnde Verbindung wurde Natriumoleat der Firma Merck verwendet, welches mit einer 30-40 %-igen Natriumtetrasulfidlösung unter Rühren bei 105° behandelt wurde. Die Aufarbeitung nach der Schwefelung wurde folgendermaßen durchgeführt.

Nach Zugabe von Kalciumcyanid und Formaldehyd und Bestimmung der Menge des verbliebenen Polysulfidschwefels wurde angesäuert und durch ein feuchtes Filter filtriert, wobei die geschwefelte Ölsäure auf dem Filter zurückblieb und mit Äther aufgenommen werden konnte.

Bei den von uns gewählten Einwirkungszeiten von 24 Stunden bis 14 Tagen zeigte sich eine ansteigende Schwefelaufnahme von 3,5 – 9,1 % Schwefel in organischer Bindung.

Um die so hergestellte geschwefelte Ölsäure näher untersuchen zu können, stellten wir von dem 8 Tage geschwefelten Produkt den Methylester her. Das Molekulargewicht dieses Esters war 645 und zeigt, daß es durch die Schwefelung gelungen war, aus der einbasischen Ölsäure (Molekulargewicht des Ölsäuremethylesters =296) eine 2-basische Säure mit doppeltem Molekulargewicht und organisch gebundenem Schwefel zu machen.

Wenn nun die von Skraup über den Aufbau von Faktis aufgestellte Hypothese richtig war, mußte es möglich sein, aus diesen 2-basischen Säuren durch Veresterung mit Glycerin einen sozusagen vollsynthetischen Faktis herzustellen.

Versuche durch direkte Veresterung oder Umesterung dieses Ziel zu erreichen, schlugen fehl.

Gut gelang jedoch die Herstellung eines solchen ganz „synthetischen Faktis", indem geschwefelte Ölsäure mit Thionylchlorid in das Säurechlorid überführt und dieses Säurechlorid mit Glycerin verestert wurde. Die entstandene Substanz weist auch nach der üblichen Acetonextraktion deutlich elastische Eigenschaften auf und ist in ihrem Aussehen vom Handelsfaktis nicht zu unterscheiden. Nach einiger Zeit jedoch ging die Elastizität verloren und die Sub-

stanz wurde krümelig. Wir deuten diese Änderung mit Umesterungsvorgängen, wie sie O. Metz[2]) an Extrakten aus weißem Faktis soeben festgestellt hat.

Als zweite zu schwefelnde Verbindung wurde Crotonsäure verwendet, die vorher durch einen kleinen Überschuß an Natronlauge in das Crotonat überführt wurde. Zum Unterschied gegenüber der Ölsäure konnte hierbei die Temperatur auf 110° - 120° gesteigert werden. Durch Variation der Reaktionsdauer wurde festgestellt, daß praktisch nach 24 Stunden die Reaktion zu Ende geht, denn bei einer Schwefelungsdauer von 1 - 8 Tagen wurden 23,8-25,6 % Schwefel aufgenommen. Die Methode zur Isolierung der geschwefelten Crotonsäure wurde dahin abgeändert, daß nach dem Ansäuern sofort ausgeäthert wurde. Die hierbei mit in den Ätherauszug gegangene Rhodanwasserstoffsäure wurde durch Waschen mit Wasser entfernt. Der Vorteil bei dieser Methode ist, daß nicht nur Rhodanwasserstoffsäure sondern auch ungeschwefelte Crotonsäure entfernt wird.

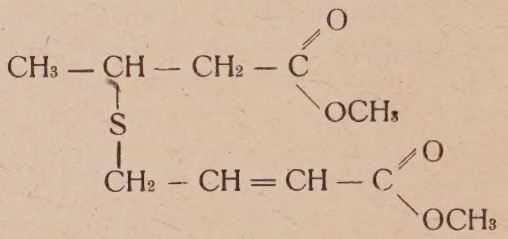
Auch von diesen geschwefelten Produkten wurde der Methylester hergestellt. Zum Unterschied von dem der Ölsäure ließ sich dieser Ester im Vakuum destillieren. Es ging ein hellgelbes, penetrant riechendes Öl über. Zurück blieb ein auch im Hochvakuum nicht destillierbarer Teil. Zur näheren Kennzeichnung dieser destillierten Verbindung wurde Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelgehalt bestimmt. Nimmt man dazu noch das festgestellte Molekulargewicht von 230 (ber. 232) und die Bromzahl 68 (ber. 68), so handelt es sich bei dieser Verbindung um zwei Crotonsäurereste, die durch ein Schwefelatom verbunden sind und bei denen die Hälfte der Doppelbindungen erhalten geblieben ist. Die Analyse des Destillationsrückstandes weist auf die entsprechende Verknüpfung mit 2 und 3 Schwefelatomen hin.

Der Bautypus dieser geschwefelten Produkte ist demnach derselbe wie er schon von Skraup und Traitteur bei der Schwefelung von anderen Alkylenen beschrieben wird. Dort erfolgte zuerst der Angriff des Schwefels in α-Stellung zur Doppelbindung und abwechselnde Bildung von Polysulfiden und Polymerkaptanen vom

---

[2]) O. Metz, Dissertation 1953.

Typ $R - S_x - H$. Diese addieren sich jeweils an die Doppelbindung eines neuen Äthylenmoleküls, sodaß zuletzt mit einer Addition $R - S - H + - C = C -$ die Reaktionsfolge unter Bildung eines partiell ungesättigten Thioäthers schließt. Für unser Beispiel ergibt das die Formulierung:



Der endgültige Beweis, für diese Konstitution konnte sowohl durch die Oxydation mit Monoperphthalsäure als auch durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung erbracht werden.

Zu einer näheren Feststellung der Schwefelbindungsart in den höheren Schwefelungsprodukten der Crotonsäure, welche 2 und 3 Schwefelatome als Brücke im Molekül haben, wurde mit Monoperphthalsäure in ätherischer Lösung oxydiert. Auf Grund der Oxydationsprodukte konnte bewiesen werden, daß das Schwefelungsprodukt mit zwei Schwefelatomen im Molekül ein Gemisch von viel Disulfid und wenig Thiosulfoxyd [3]) war.

Aus der starken Variation der Versuchsbedingungen, die wir ursprünglich zur Verbesserung der Ausbeute durchführten, gewannen wir ein überraschendes Ergebnis. Wir machten nämlich die Feststellung, daß bei Schwefelungsversuchen mit Crotonsäure der Polysulfidgehalt am Ende der Reaktion in einem ganz bestimmten gleichbleibenden Verhältnis zum Schwefelgehalt der organischen Substanz stand. Obwohl noch genügend Polysulfidschwefel vorhanden war, wurde doch kein Schwefel mehr aufgenommen. (Verhältnis von freiem Polysulfidschwefel zu Schwefel in organischer Bindung = 39%.)

[3]) So benennen wir Verbindungen des Typs $-C-S-C-$ (mit S darunter).

Nach diesem Ergebnis schien es lohnend, die Frage zu prüfen, wie weit bei solcher Behandlung auch anderen Äthylenen ein derart charakteristischer Schwefelungsgrad zukommt. Zu diesem Zweck schwefelten wir β-Methylzimtsäure auf die schon beschriebene Art. Zum Unterschied von der Crotonsäure und ähnlich wie bei der Ölsäure zeigte sich dabei, daß die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts bei verschiedenen Verbindungen stark voneinander abweichen kann. Während die Ölsäure und die β-Methylzimtsäure nur langsam geschwefelt werden, wird bei der Crotonsäure nach 24 Stunden praktisch kein Schwefel mehr aufgenommen. Doch auch bei diesen langsam schwefelbaren Verbindungen konnte gezeigt werden, daß sich unabhängig von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer ein charakteristisches Verhältnis Schwefel organisch gebunden zu freibleibendem Polysulfidschwefel einstellt. (Bei der Ölsäure = 15% und bei der Methylzimtsäure = 12%.)

Von geschwefelter β-Methylzimtsäure wurden aus Präparaten verschiedenen Schwefelgehalts die Methylester hergestellt. Ein Vergleich des Schwefelgehalts mit dem Molekulargewicht der Präparate zeigte, daß hier erstaunlich scharf die Thioätherstufe allein auftritt, solange noch ungeschwefeltes Material vorhanden ist.

Ganz entsprechend fanden wir auch beim Vergleich von Schwefelgehalt und Molekulargewicht der geschwefelten Ölsäure, daß kein ungeschwefeltes Material in nachweisbarer Menge mehr vorlag, wenn der Schwefelgehalt der Thioätherstufe überschritten wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Schwefelung wasserlöslicher ungesättigter Säuren bzw. deren Salze mit wässeriger Polysulfidlösung gelingt.

Sie führt allgemein zu einem Gleichgewichtszustand zwischen dem organisch gebundenem Schwefel und dem freibleibendem Polysulfidschwefel, der für jedes Äthylenderivat charakteristisch ist.

Bei β-Methylzimtsäure und Ölsäure kann man erstaunlich scharf nachweisen, daß sich die Disulfidstufe solange nicht bildet, als noch ungeschwefeltes Material vorhanden ist.

Sowohl die Tatsache, daß der Schwefel jeweils in α-Stellung zur Doppelbindung angreift als auch die Konstitution des destillierbaren Methylesters der monogeschwefelten Crotonsäure kann als festgestellt gelten.

Bei der Disulfidstufe der geschwefelten Crotonsäure liegt eine Mischung von viel Disulfid mit sehr wenig Thiosulfoxyd vor.

Durch Veresterung einer 2-basischen geschwefelten Ölsäure mit Glycerin entsteht ein äußerlich durchaus dem Faktis ähnliches Produkt.